

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08225330  
PUBLICATION DATE : 03-09-96

APPLICATION DATE : 22-02-95  
APPLICATION NUMBER : 07033970

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : SATO MASAKUNI;

INT.CL. : C03B 19/00 B01J 13/04 C03B 19/08 C03C 3/16

TITLE : PRODUCTION OF FINE HOLLOW SPHERICAL BODY OF PHOSPHATE-BASED GLASS

ABSTRACT : PURPOSE: To easily obtain fine glass hollow spherical bodies having homogeneous and small particle size by micronizing an aqueous solution of a specific phosphate-based glass precursor into minute drops, then fusing and foaming by heating.

CONSTITUTION: This method for producing fine hollow spherical bodies of a phosphate-based glass is to add, if needed, 0.2-50wt.% sulfate as SO<sub>3</sub> or 0.2-50wt.% nitrate as NO<sub>3</sub> to an aqueous solution of a phosphate-based glass precursor comprising 10-85mole% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 15-90mole% ZnO+MgO converted as oxides and having 5-60wt.% oxide concentration, disperse 1 pt.wt. of the resulting solution in 0.5-50 pts.wt. fuel oil in the presence of a surfactant to obtain an emulsion containing fine particles having 0.5-30µm particle size, spray the emulsion by a burner, burn at 500-1500°C, fuse and foam the emulsion and obtain the subject spherical bodies having 0.5-50µm average particle size and 0.1-2.0g/cm<sup>3</sup> average particle density.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225330

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. <sup>c</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 03 B 19/00			C 03 B 19/00	
B 01 J 13/04			19/08	B
C 03 B 19/08			C 03 C 3/16	
C 03 C 3/16			B 01 J 13/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-33970

(22)出願日 平成7年(1995)2月22日

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
(72)発明者 寺瀬 邦彦  
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
会社千葉工場内  
(72)発明者 山田 兼士  
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
会社千葉工場内  
(72)発明者 平野 八朗  
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式  
会社千葉工場内  
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リン酸塩系ガラス微小中空球状体の製造方法

(57)【要約】

【目的】均質で、特性の良好なガラス微小中空球状体を、効率よく製造する。

【構成】P:O<sub>5</sub>が10~85モル%、ZnOとMgOの合計量が15~90モル%の組成を有するリン酸塩系ガラス前駆体水溶液を調製し、該ガラス前駆体水溶液を燃料油中に乳化させてエマルジョンを形成し、該エマルジョンを噴霧燃焼させることにより溶融かつ発泡させ、ガラス化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化物換算のモル%で、 $P_2O_5$ が10～85モル%、 $ZnO$ と $MgO$ の合計量が15～90モル%の組成を有するリン酸塩系ガラス前駆体水溶液を調製し、該ガラス前駆体水溶液を微小液滴化した後、加熱することにより溶融かつ発泡させ、ガラス化するリン酸塩系微小中空球状体の製造方法。

【請求項2】微小液滴化した後、加熱する工程が、ガラス前駆体水溶液を燃料油中に乳化させてエマルジョンを形成し、該エマルジョンを噴霧燃焼させる工程である請求項1のリン酸塩系微小中空球状体の製造方法。

【請求項3】ガラス前駆体水溶液中に、硝酸塩または硫酸塩を含有する請求項1または2のリン酸塩系微小中空球状体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リン酸塩系ガラス微小中空球状体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス微小中空球状体は、一般に、ガラスマイクロバルーンと呼ばれ、従来の充填材に比較して、比重が軽く、耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性、成形性などの物性改良効果があるので、プラスチックに充填され、軽量化剤として自動車補修用のパテ類、船舶用浮力材、合成木材、人工大理石等に用いられている。また、断熱材、絶縁材等種々の用途も開発されつつある。

【0003】従来、ガラス微小中空球状体の製造方法として、以下のような種々の提案がされている。たとえば、特公昭49-37565号公報、特開昭58-156551号公報、特開昭61-14147号公報、特公平4-37017号公報には、ホウケイ酸系ガラスからなる微小中空球状体とその製造法が記載されている。

【0004】特開昭58-156551号公報には、 $SiO_2$ 、 $H_3BO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $Na_2SO_4$ などの原料を1000℃以上の高温度で溶融することによりイオウ分を多く含有するガラスを形成させ、次いで、そのガラスを粉碎後、分级して得られたガラス微粉末を火炎中に分散、滞留させることにより、イオウ分を発泡成分としてホウケイ酸塩系ガラス微小中空球状体を形成する方法が記載されている。

【0005】特公平4-37017号公報には、シリカゲルにガラス形成成分および発泡剤成分を担持させてなる微粉末を炉中で焼成して、中空ガラス球状体を得る方法が記載されている。

【0006】従来の方法では、ガラス微粉末を高温度の熱風中に分散させることにより、ガラスが加熱されガラスの粘度が低減すると同時に熱分解により発泡成分からガスが発生する。そのため粒子形状が表面張力によって球形化すると同時に粒子内の発生ガスによって中空化す

る。このように、従来の技術は、ガラス微粉末を生成する工程と、中空球状化する工程とが分割され、生産性が悪いという欠点が認められる。さらに、発泡成分配合量が制限され、結果として、比表面積が大きい微小中空球状体では多量の発泡成分が必要になり、これを効率的に製造することが困難である。

【0007】また、ホウケイ酸塩系ガラス中空体では、発泡成分である酸化イオウを1%以上含有させることが困難であるため、発泡成分が大量に必要となる粒子径の小さな中空体の製造が困難であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、均質で、特性の良好なガラス微小中空球状体の効率よい製造方法の提供を目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化物換算のモル%で、 $P_2O_5$ が10～85モル%、 $ZnO$ と $MgO$ の合計量が15～90モル%の組成を有するリン酸塩系ガラス前駆体水溶液を調製し、該ガラス前駆体水溶液を微小液滴化した後、加熱することにより溶融かつ発泡させ、ガラス化するリン酸塩系微小中空球状体の製造方法である。

【0010】本発明の製造方法では、まず、所望のリン酸塩系ガラスのカチオン組成を有するガラス前駆体水溶液を調合する。

【0011】 $P_2O_5$ が10モル%未満の場合または $ZnO$ と $MgO$ の合計量が90モル%を超える場合は、均一なガラスが形成しにくく、またはガラスの失透性が増大するため不適当である。 $P_2O_5$ が85モル%を超える場合または $ZnO$ と $MgO$ の合計量が15モル%未満の場合は、ガラスの耐水性が低下するので不適当である。 $ZnO$ と $MgO$ のモル比は任意に選択でき、 $ZnO$ または $MgO$ がまったく含まれない組成のガラス微小中空球状体も製造できる。これらの範囲のうち、 $P_2O_5$ が25～70モル%、 $ZnO$ と $MgO$ の合計量が30～75モル%である場合はガラス化が容易であり、かつガラスの化学的耐久性が良好であるのでさらに好ましい。

【0012】ガラス成分として $P_2O_5$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 以外の成分を含有することができる。特に $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ を合計で1～30モル%含有する場合は、ガラスの化学的耐久性を向上させることができるので好ましい。また $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ を合計で1～40モル%含有する場合は、均質で安定なガラスが得やすく、特に $Al_2O_3$ または $B_2O_3$ と併用した場合に、そのガラス転移点を下げガラス微小中空球状体が容易に得られるので好ましい。これら以外の成分も、ガラス前駆体溶液に溶解し得る範囲で添加できる。

【0013】ガラス前駆体の水溶液は、ガラス微小中空球状体に含有させるカチオン源を全て混合して、カチオンについて実質的にガラス中空球状体中のものと同一の

組成になるようにする。各カチオン源は、金属可溶性塩、金属水酸化物、または金属酸化物ソルのかたちで混合することができ、可溶性塩、または金属水酸化物で混合することが望ましい。完全な溶液状であることが好ましいが、一部ソル状の粒子が分散するものであってもよい。

【0014】P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>源としては、オルトリニン酸またはピロリン酸またはそれ以上の重合度のポリリン酸を使用でき、これらのリン酸とガラスに含まれる他の金属イオンとの塩を使用してもよい。このうちオルトリニン酸は、高濃度の溶液が得やすいのでリン酸源として特に好ましい。MgO源としては、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウムが好ましい。ZnO源としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛が好ましい。

【0015】前駆体溶液の濃度は、最終的にガラスを形成する酸化物成分が5～60重量%含まれるのが好ましい。濃度が5重量%未満の場合は、ガラス中空体の粒子直径が小さなものしか得られず、また多量の溶媒を蒸発させなければならなくなるので熱効率的に不利となり好ましくない。濃度が60重量%を超える場合は、そのような濃度で安定な均一溶液を作製することが困難になるので好ましくない。前駆体溶液の濃度が20～45重量%である場合はさらに好ましい。

【0016】本発明においては、上記のようなガラス前駆体溶液を作製した後、これを微小液滴化した後加熱し、溶融するとともに発泡を行い、その後冷却してリン酸塩系ガラス中空球状体とする。加熱手段としては、たとえばガラス前駆体溶液を高温雰囲気中に噴霧する方法が採用できる。

【0017】特に、微小液滴化した後加熱する方法として、前駆体溶液を燃料油中に分散させ、バーナーで噴霧燃焼させる方法が好ましい。このとき、界面活性剤を使用し燃料油中にガラス前駆体溶液の液滴が分散したエマルジョンを形成するのが好ましい。界面活性剤は、特に限定されず種々のものを使用できる。また、ホモミキサーやスタティックミキサーなどを使用して機械的に乳化させ素早く燃焼させる方法でもよい。

【0018】乳化させる場合の、ガラス前駆体水溶液の液滴は0.5～30μm程度が好ましい。燃料油とガラス前駆体水溶液の混合割合は、ガラス前駆体水溶液の濃度や燃料油の種類にもよるが、ガラス前駆体水溶液1重量部に対して、燃料油0.5～50重量部程度が好ましい。燃料油としては、特に限定されないが取扱い性の点で灯油が好ましい。燃焼温度は500～1500℃程度が好ましい。

【0019】上記の燃焼工程により、ガラス前駆体水溶液は液滴状のまま加熱され溶媒の水を失って最後には溶融し、冷却されてガラス化する。この加熱過程において、溶媒の水のような揮発成分が気化する際に溶融した

液滴を発泡させる。特に、前駆体溶液中に水以外の発泡剤成分が存在する場合は、ガラス微小中空球状体を得ることが容易になるので好ましい。

【0020】発泡ガスとしては酸化イオウまたは酸化空素が好ましい。具体的には、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>などの硫酸塩または硝酸塩を、ガラス前駆体水溶液作製用の原料として用いるのが好ましい。これら物質に限らず水溶液となるものならば、他の発泡剤成分を採用できる。

【0021】上記発泡剤成分を添加する場合その含有量は、ガラス微小中空球状体に対してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として0.2～50重量、あるいはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>として0.2～50重量%程度が好ましい。発泡剤成分の含有量が上記範囲に満たない場合は、効果的な発泡作用を示さず、かさ比重の大きなガラス微小中空球状体しか得られないで好ましくない。発泡剤成分の含有量が上記範囲を超える場合は、発泡作用が大きすぎて、肉厚の薄い中空体となり中空体の機械的強度が不十分となるおそれがあるので好ましくない。

【0022】本発明の製造方法により得られるリン酸塩系ガラスの微小中空球状体は、平均粒子径として0.5～50μmの範囲のものが得られる。平均粒子密度（粒子の質量を粒子の体積で割ったものであり体積には気泡の部分も含む）としては、0.1～2.0g/cm<sup>3</sup>のものが得られる。

【0023】

【作用】リン酸塩系ガラス前駆体水溶液の液滴は、加熱されると溶媒の水が蒸発し、さらには溶融ガラスの液滴となる。このとき、液滴中に残留した水分あるいは添加した発泡剤の働きで中空化し、冷却したときガラス微小中空球状体となる。

【0024】本発明の組成のリン酸塩系ガラスの前駆体水溶液は、ガラスを構成する成分を高濃度に含有する安定な水溶液であり、構成する可溶性塩中の発泡剤成分を多量に包含でき、粒径の小さな微小ガラス中空球状体の製造を可能とする。

【0025】

【実施例】

【例1】75重量%オルトリニン酸73.6g、イオン交換水153.9g、水酸化アルミニウム3.1g、硫酸亜鉛7水塩135.0g、水酸化リチウム1水塩4.7g、水酸化ナトリウム0.8g、水酸化カリウム7.4g、四ホウ酸ナトリウム10水塩21.5gを60℃の温度条件で搅拌しながら溶解し、ガラス前駆体水溶液を調製した。

【0026】次に、灯油400gに非イオン系界面活性剤(HLB値=4.7)20gを混合した液に、前記のガラス前駆体水溶液を200g添加し、ホモミキサーにより乳化した。この結果、灯油連続相中に平均粒径5μmのガラス前駆体水溶液の液滴が分散したエマルジョン

5

を生成した。このエマルジョンをバーナーで噴霧燃焼させることで、リン酸塩系ガラス微小中空球状体を製造した。

【0027】得られたガラス微小中空球状体は、平均粒子径 9  $\mu\text{m}$ 、平均粒子密度 1. 3 g/cm<sup>3</sup> であった。このガラス微小中空球状体の組成は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 26. 3 モル%、ZnO : 43. 8 モル%、Li<sub>2</sub>O : 5. 2 モル%、Na<sub>2</sub>O : 6. 2 モル%、K<sub>2</sub>O : 6. 2 モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1. 8 モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10. 5 モル%であった。

【0028】【例2】例1で使用したガラス前駆体水溶液に、さらに硝酸ナトリウム 20. 0 g を溶解した以外は例1と同様にしてリン酸塩系ガラス微小中空球状体を製造した。得られたガラス微小中空球状体は、平均粒子径 13  $\mu\text{m}$ 、平均粒子密度 1. 0 g/cm<sup>3</sup> であった。このガラス微小中空球状体の組成は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 21. 6 モル%、ZnO : 36. 0 モル%、Li<sub>2</sub>O : 4. 3 モル%、Na<sub>2</sub>O : 23. 0 モル%、K<sub>2</sub>O : 5. 0 モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1. 5 モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 8. 6 モル%であった。

【0029】【例3】75重量%オルトリン酸 79. 8 g、イオン交換水 180. 0 g、水酸化アルミニウム 3. 3 g、硫酸亜鉛 7 水塩 87. 8 g、水酸化マグネシウム 11. 9 g、水酸化リチウム 1 水塩 5. 1 g、水酸\*

6

\*化ナトリウム 0. 8 g、水酸化カリウム 8. 0 g、四水酸ナトリウム 10 水塩 23. 3 g を 60℃ の温度条件で搅拌しながら溶解し、ガラス前駆体水溶液を調製した。このガラス前駆体溶液を用い、例1と同様の操作でリン酸塩系ガラス微小中空球状体を製造した。

【0030】得られたガラス微小中空球状体は、平均粒子径 8  $\mu\text{m}$ 、平均粒子密度 1. 5 g/cm<sup>3</sup> であった。このガラス微小中空球状体の組成は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 26. 3 モル%、ZnO : 26. 3 モル%、Li<sub>2</sub>O : 5. 3 モル%、Na<sub>2</sub>O : 6. 1 モル%、K<sub>2</sub>O : 6. 1 モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1. 8 モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10. 5 モル%、MgO : 17. 6 モル% であった。

【0031】【例4～6】表1上段に示す各物質を 60℃ の温度条件で搅拌しながら溶解し、ガラス前駆体水溶液を調製した。それぞれの酸化物組成とガラス組成を表1中段に示す。次に、灯油 400 g に非イオン系界面活性剤 (HLB 値 = 4. 7) 20 g を混合した液に、前記ガラス前駆体水溶液を添加し、ホモミキサーにより乳化してエマルジョンを生成した。このエマルジョンをバーナーで噴霧燃焼させることで、リン酸塩系ガラス微小中空球状体を製造した。このリン酸塩系ガラス微小中空球状体の物性を表1下段に示す。

【0032】

【表1】

例番号	4	5	6
イオン交換水 (g)	169. 5	147. 9	121. 4
75%オルトリン酸 (g)	164. 1	154. 8	143. 4
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (g)	66. 3	97. 3	135. 2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (モル%)	70. 0	60. 0	50. 0
MgO (モル%)	30. 0	40. 0	50. 0
平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	6	6	7
平均粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1. 4	1. 5	1. 4

【0033】【例7～9】表2上段に示す各物質を 60℃ の温度条件で搅拌しながら溶解し、ガラス前駆体水溶液を調製した。それぞれの酸化物組成とガラス組成を表2中段に示す。このガラス前駆体水溶液を用い例4と同様にしてリン酸塩系ガラス微小中空球状体を製造した。

このリン酸塩系ガラス微小中空球状体の物性を表2下段に示す。

40 【0034】

【表2】

例番号	7	8	9
イオン交換水 (g)	182.5	169.1	154.2
75%オルトリン酸 (g)	147.8	133.2	117.0
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (g)	69.7	97.7	128.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (モル%)	70.0	60.0	50.0
ZnO (モル%)	30.0	40.0	50.0
平均粒子径 (μm)	5	7	7
平均粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.8	1.4	1.4

【0035】 [例10] 75重量%オルトリン酸92.0g、イオン交換水243.9g、水酸化アルミニウム4.6g、酸化亜鉛18.0g、水酸化ナトリウム12.9g、無水ホウ酸14.2g、水酸化マグネシウム14.5gを60℃の温度条件で攪拌しながら溶解し、酸化イオウおよび酸化窒素を含有しないガラス前駆体水溶液を調製した。該ガラス前駆体水溶液を、例1と同様の操作で灯油中に乳化し、エマルジョンを生成した。このエマルジョンをバーナーで噴霧燃焼させることで、ガラス微小中空球状体を得た。

【0036】その結果、平均粒子径3μm、平均粒子密度1.9g/cm<sup>3</sup>のガラス微小中空球状体が得られた

が、一部中空球状化されていない粒子も含まれていた。このガラス微小中空球状体の組成は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:50.0モル%、ZnO:18.0モル%、Na<sub>2</sub>O:10.0モル%、MgO:10.0モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.0モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:8.0モル%、であった。

【0037】 20 【発明の効果】 前駆体水溶液から直接ガラス微小中空球状体を製造できるので、生産性に非常に優れる。該水溶液には発泡成分を従来の製法に比較して、多く含有することが可能なため、粒子径の小さな微小ガラス中空球状体も容易に製造できる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 砂原 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐藤 正邦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内